

有機シランを用いた Si 基板上 3C-SiC 薄膜形成に関する研究

著者	今野 篤史
号	52
学位授与番号	3947
URL	http://hdl.handle.net/10097/37663

この あつし

氏 名 今 野 篤 史

授 与 学 位 博士 (工学)

学位授与年月日 平成 20 年 3 月 25 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 4 条第 1 項

研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻

学 位 論 文 題 目 有機シランを用いた Si 基板上 3C-SiC 薄膜形成に関する研究

指 導 教 員 東北大学教授 末光 眞希

論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 末光 眞希 東北大学教授 室田 淳一
東北大学教授 尾辻 泰一

論 文 内 容 要 旨

1. 研究の背景

近年, 我々の生活は多様化し, 電子デバイスには多様な機能の実現が求められてきている. それらを実現するため, 従来の Si テクノロジーとは異なる様々な材料や構造を用いた, 個別用途に特化した非 Si デバイスを, 情報処理や制御に用いられる Si デバイスと同一チップ内での融合することが強く求められている. しかし, 非 Si 材料の多くは, Si との整合性が必ずしも良いとは言えない. SiC は様々な非 Si 材料との親和性が高く, その極薄膜を Si 基板上に形成した 3C-SiC/Si 構造を用いることで, 情報処理や制御の役割を果たす Si デバイスと様々な機能を果たす非 Si デバイスを同一 Si チップ上に形成できる可能性が拓けてくる. このような高いポテンシャルを持つ 3C-SiC/Si 構造であるが, Si/非 Si テクノロジー融合に要求される 3C-SiC/Si 構造としては, 約 100nm 以下の極薄で高品質な膜質・界面を持った SiC 薄膜を Si テクノロジーに対応可能な 1000 °C 以下の温度で形成する必要がある. 本研究は, 低温で解離吸着可能な極薄で高品質な 3C-SiC を Si 基板上に形成できる有機シランを用いたガスソース MBE 法[1] を SiC 成長に採用し, 低温・高品質な Si 基板上 3C-SiC エピ技術の構築を目指して研究を行った. 具体的には,

1. 有機シラン SiC 成長における成長機構の理解
 - ① 水素をプローブとした有機シラン SiC 成長過程の観察
 - ② 水素の関わる表面化学の解明

2. ~20%におよぶ Si 基板と 3C-SiC 薄膜の格子不整合差の解消

の 2 通りの観点から課題の抽出と解決を図り, 低温・高品質 SiC エピ技術の構築に向けた指針を得た.

2. Si(001)基板上 3C-SiC 成長

有機シランのような水素化原料ガスを用いた SiC 成長では, 表面水素が成長過程に対して重要な役割を果たすと考えられる. 本研究では超高真空中で成長を行なうガスソース分子線エピタキシー法を使用することで, 有機シランによる SiC 成長表面の水素の「その場」観察を行なった. 原料ガスとしてモノメチルシラン (Monomethylsilane: MMS) を採用し, 成長表面水素の定量および吸着状態評価を評価した. また, MMS を用いた SiC 薄膜の結晶性および表面モフォロジーに与える表面水素の役割について考察した.

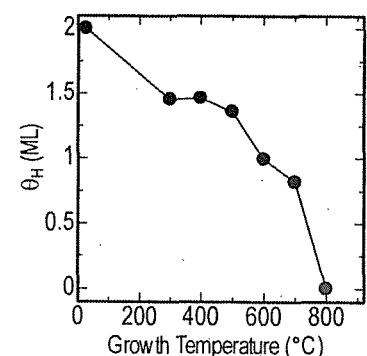


図 1 表面水素被覆率の温度依存性

Si(001)基板上でのモノメチルシラン吸着・成長過程

水素化原料ガスである有機シランを用いた SiC エピの理解と低温・高品質化には成長表面における表面水素の関わる表面化学の解明がきわめて重要である。そこで、MMS による SiC 成長表面において、昇温脱離 (TPD) 法により表面の水素を定量的に、また、赤外分光 (MIR-FTIR) 法により吸着・脱離状態を定性的に評価した。また、この水素をプローブとして、MMS の解離吸着過程を議論し、以上から得られた知見を基に MMS による SiC 成長に水素が与える影響を考察した。

TPD スペクトル面積から求めた表面水素被覆率は成長温度の上昇とともに減少し、800 °C 以上では表面水素が存在しない (図 1)。このことから、少なくとも 800 °C 以下の温度で表面水素が成長を律速している可能性が示唆される。吸着・成長温度の増大に伴い、TPD スペクトルが高温側にシフトした (図 2)。また、FTIR スペクトルは、温度が室温～400 °C の低温では、Si(001)-(2×1)-H 表面からのスペクトルと比べてピークの低波数にシフトし、500 °C 以上の温度では高波数シフトする傾向が観察された (図 3)。これら TPD, FTIR の結果から、成長温度の上昇に伴って膜中への C 原子の取り込み (基板 Si 原子と C 原子の原子交換や SiC 成長) が促進されることが示唆される。

以上の結果から、C 原子の基板 Si 原子との原子交換やそれに続く Si 基板への C 原子の拡散による核形成および 800 °C 以下での SiC 膜成長は表面水素によって律速されている可能性が示された。したがって、成長温度の低温化には、表面水素の脱離を活性化させ、吸着基の解離を促進させる必要がある。

3C-SiC 薄膜の結晶性に与える表面水素の影響

Si 基板上 3C-SiC 成長膜の結晶性の基板温度 T および原料ガス圧力 P 依存性を詳細に調査し、表面に存在する水素原子が結晶性にどのような影響を与えるかを考察した。図 4 に、実験結果を基に作成した、良質な 3C-SiC 薄膜を得るための T - P 空間における相図を示す。与えられた成長温度に対し、成長の最適圧力が存在すること、またこの最適圧力は成長温度の増大に伴って増大することがわかる。後者は、表面水素原子の脱離の熱的活性化と関連づけられる。図中の実線は表面水素の吸着・脱離バランスの関係式から導き出した等水素被覆率曲線である。同曲線が成長温度に対する原料ガス圧力の最適範囲をよく記述できることが分かる。したがって、成長中の表面水素は、SiC 薄膜の結晶性をコントロールする要因の一つであることが示された。

3. Si(110)基板上 3C-SiC 成長

Si 基板上低温・高品質 3C-SiC 成長プロセスの構築において、Si と 3C-SiC 薄膜の約 20% に及ぶ格子不整合差による格子歪みは結晶中に欠陥を発生させる要因であり、その解消は非常に重要である。こうした観点から本研究では格子歪みの解消が期待される面方位回転ヘテロエピタキシャル成長 3C-SiC(111)/Si(110)構造[2]

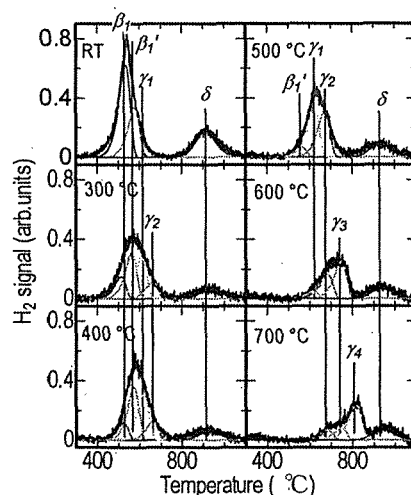


図 2 MMS 吸着表面からの TPD スペクトル

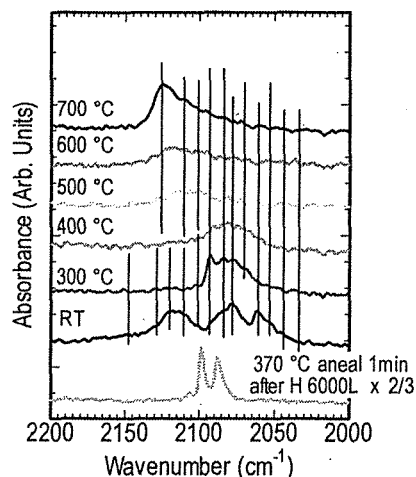


図 3 MMS 吸着表面の FTIR スペクトル。

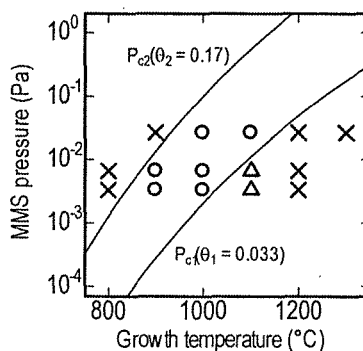


図 4 3C-SiC 薄膜の結晶性の成長温度・MMS 圧力 (T - P) に関するフェーズダイアグラム。○, Δ, × はそれぞれ、良質な単結晶、単結晶であるが結晶性が悪いもの、多結晶を示している。

に注目し、原料ガスとして MMS を用いることで、低温で歪みを減少した 3C-SiC/Si 構造を作成することを試みた。3C-SiC(111)面は、発光デバイス材料として期待される六方晶 GaN や ZnO などの化合物半導体用の基板として注目されており[3,4]、その形成プロセスの構築は非常に重要である。

3C-SiC(111)/Si(110)構造評価

Si(110)基板上に(111)面を成長面とする 3C-SiC 結晶が成長する面方位回転ヘテロエピタキシャル成長は、3C-SiC 結晶の格子歪みを大幅に低減できる可能性を秘めている。しかし、同構造において 3C-SiC 結晶の格子歪みがどの程度減少しているかはこれまで不明であった。本研究では 3C-SiC 薄膜成長の原料ガスとして MMS を用いることで、従来報告より成長温度を 300°C 以上低温化した 1000 °C で Si(110)基板上に 3C-SiC(111)を成長させることに成功した。また、SiC 成長に先立ち、MMS により 500–650 °C で 5 分間、バッファ層を形成することで、結晶性および表面粗さが共に大きく改善することも明らかにした。次に、作製した 3C-SiC(111)/Si(110)構造を X 線回折法(XRD)および透過電子顕微鏡(TEM)を用いて評価し、結晶性、格子歪みを解析した。そしてこれらの結果を Si(111)基板上に 3C-SiC(111)を成長させた 3C-SiC(111)/Si(111)構造と比較した。

図 5,6 は、XRD の評価結果を 3C-SiC(111)/Si(110)および 3C-SiC(111)/Si(111)の両構造について比較したものである。XRD のラディアルスキャン、ロックングスキャンプロファイル共に 3C-SiC(111)/Si(111)と比較して、3C-SiC(111)/Si(110)構造の方が半値幅が小さいことから、面内配向性の良い、格子歪の小さい 3C-SiC(111)薄膜が成長していることがわかる。また、回折パターンから求めた格子定数は、Si(110)基板を用いた方が面内方向と成長方向の格子定数差が減少しており、両者の値は無歪のバルク 3C-SiC の格子定数に近づいている。以上の結果から、Si(111)基板から Si(110)基板に切り替えることで、3C-SiC(111)結晶薄膜の格子歪が約 4 分の 1 に減少することが明らかになった。ただし、3C-SiC(111)/Si(110)では、3C-SiC(111)膜が 180°回転した 2 つのドメインから構成されている。また、断面 TEM 観察から、3C-SiC/Si 界面が荒れているところでは、双晶や積層欠陥(SF)といった欠陥が多く観測された。一方で、3C-SiC/Si 界面が平坦なところでは、良質な 3C-SiC 膜が得られている。MMS による面方位回転エピタキシャル成長による 3C-SiC(111)/Si(110)構造は、Si 基板上に歪のない高品質な 3C-SiC を低温で形成するための技術として大いに期待が持てる。ダブルドメインは、この表面にデバイスを作製した際にそのパフォーマンスに影響を与える可能性があり、今後、ダブルドメインの解消、及び双晶や積層欠陥などの欠陥の抑制が必要不可欠である。そしてそのためには、成長前の Si 基板表面の平坦性を向上させることが重要である。

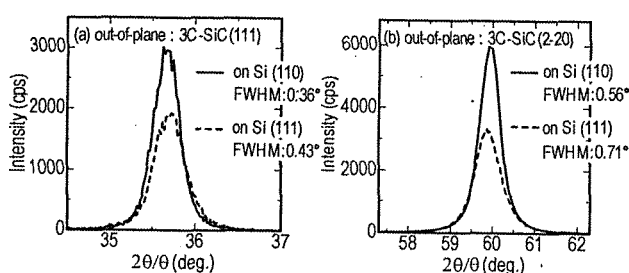


図 5 3C-SiC(111)/Si(110)および 3C-SiC(111)/Si(111)構造の XRD ラディアルスキャンプロファイル。(a) out-of-plane 方向、(b) in-plane 方向。

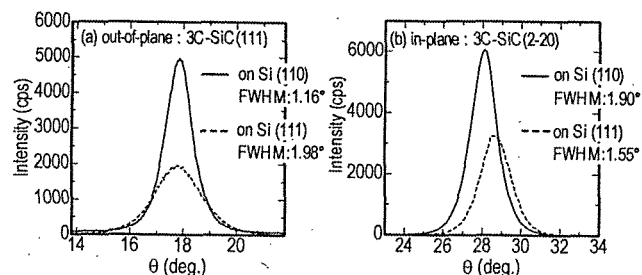


図 6 3C-SiC(111)/Si(110)および 3C-SiC(111)/Si(111)構造の XRD ロッキングスキャンプロファイル。(a) out-of-plane 方向、(b) in-plane 方向。

3C-SiC(111)/Si(110)の熱的安定性評価

様々な半導体プロセスにおける熱サイクルに耐えうるような 3C-SiC/Si 構造の作製に向け、3C-SiC/Si 構造の熱的安定性を調べた。本節では、3C-SiC(111)/Si(110)および 3C-SiC(111)/Si(111)構造における薄膜格子の膨張・収縮過程の熱的挙動を試料温度可変の XRD 装置を使用して観察した。その結果、3C-SiC(111)/Si(110)、3C-SiC(111)/Si(111)どちらの構造も、昇温過程での面内方向の格子定数は基板 Si の熱膨張に支配されることが分かった。一方、成長方向の格子定数は、面内方向の格子の膨張率よりも

大きな膨張率を示した。これは、3C-SiC 熱膨張率が Si と比べて大きいため、Si 基板の束縛の影響を直接受けない成長方向の格子定数がより大きく膨張したためと理解される。3C-SiC(111)/Si(110)構造では、約 800 °C で 3C-SiC 薄膜格子において歪み緩和が

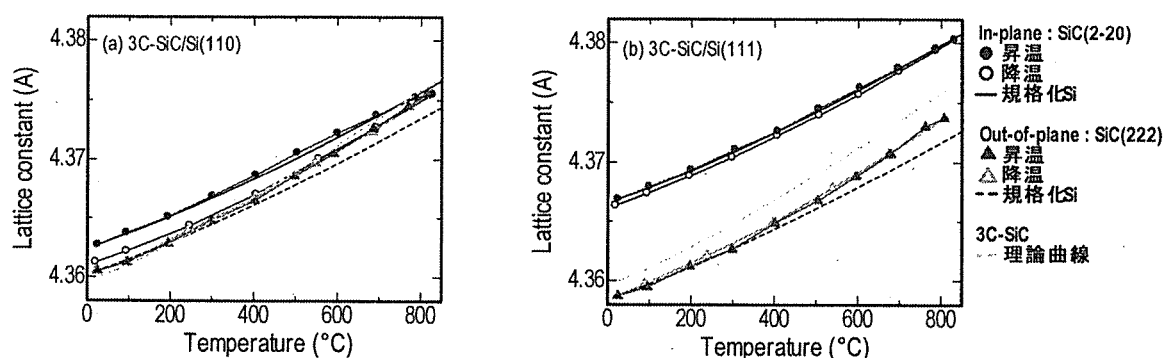


図 7 (a) 3C-SiC(111)/Si(110)構造および(b) 3C-SiC(111)/Si(111)の昇温・降温過程における格子定数のアニール温度依存性。

起こり、続く降温過程では、ほぼ立方晶($a_{\perp} \approx a_{\parallel}$)を維持したまま収縮する現象が観測された。この歪み緩和現象要因の解明のためには、マクロ欠陥(転位)やミクロ欠陥(界面準位)の調査が今後必要である。

4. 結論

本研究では、低温・高品質 3C-SiC/Si 構造作製プロセスの構築を目指し、有機シラン SiC 成長における成長機構の理解および ~20%におよぶ Si 基板と 3C-SiC 薄膜の格子不整合差の解消という 2 つの観点から実験を行った。その結果、水素化原料ガスであるモノメチルシランを用いた SiC 成長では、原料ガスの吸着に伴う表面水素が成長を律速し、かつ結晶性に大きな影響をあたえることを明らかにした。また、MMSを用いた面方位回転エピタキシャル成長による 3C-SiC(111)/Si(110)構造の形成は、Si 基板上に歪のない高品質な 3C-SiC を低温で形成するための技術として大きな可能性を持つことを明らかにした。

参考文献

- [1] H. Nakazawa and M. Suemitsu, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 755
- [2] T. Nishiguchi, M. Nakamura, K. Nishio, T. Isshiki and S. Nishino, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 3082
- [3] D. Wang, Y. Hiroshima, M. Tamura and M. Ichikawa, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1846
- [4] J. Zhu, B. Lin, X. Sun, R. Yao, C. Shi and Z. Fu, Thin Solid Films 478 (2005) 218

論文審査結果の要旨

半導体デバイスにおける Si の物性的限界が顕在化する中、Si デバイスと非 Si デバイスを同一チップ内に融合する技術が半導体技術に求められている。立方晶炭化ケイ素 (3C-SiC) は、200 種類以上と言われる SiC 結晶多形の中で唯一 Si 基板上に成長する結晶構造であり、窒化物系半導体はじめ多くの非 Si 材料と親和性を持つことから Si/非 Si 融合テクノロジー構築の鍵を握る材料の一つと目されている。本論文は、高い結晶性と低歪の 3C-SiC 薄膜を、Si テクノロジーに適合した 1000℃以下のプロセス温度で Si 基板上に形成できる成膜技術の構築を目的として行われた研究成果を取りまとめたもので、全文 5 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、3C-SiC 薄膜の低温成長のために本研究で採用した有機シラン・ガスソース MBE 法について説明している。さらに同法による 3C-SiC 薄膜の成長機構を解明するには、成長表面水素の挙動理解が不可欠であることを指摘し、表面水素「その場」評価法として、昇温脱離法及び多重内部反射フーリエ変換赤外吸収法の測定原理を説明している。

第 3 章では、Si (100) 基板上での 3C-SiC 薄膜成長における水素の役割を調べた結果について述べている。すなわち成長温度 500℃以下では水素が基板表面を被覆することによって SiC の核形成が抑制されること、500℃以上では Si 原子と結合した表面水素が脱離し、吸着 C 原子と基板 Si 原子の交換を通して SiC 成長が開始すること、そして 800℃以上では C 原子と結合した表面水素の熱脱離が活性化し SiC 形成が行われることを明らかにしている。さらに成長薄膜結晶性の成長温度・圧力依存性を系統的に調べ、成長表面の水素被覆率 20%以下で成膜を行うことが高結晶性の 3C-SiC 薄膜を得るために必要であることを具体的に明らかにしつつ、当該ガスソース MBE 法で 1000℃以下で高品質な SiC 成長が可能なのは、 $10^{-2}\sim 10^{-3}$ Pa という低圧プロセスの採用による表面水素低減効果によるものであることを明らかにしている。これは工業的にきわめて重要な知見である。

第 4 章では、Si と 3C-SiC 結晶の間に存在する約 20%の格子不整合に起因する成長薄膜の結晶歪の低減に取り組み、少なくとも 3C-SiC (111) 面の成長に関する限り、Si (110) 基板を用いた 1000℃での成長によって、Si (111) 基板を用いた場合に比べ、これを 4 分の 1 に低減できることを明らかにしている。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、Si (100) 及び Si (110) 基板上に高品質かつ低歪な 3C-SiC 単結晶薄膜を、従来より 100℃以上低い 1000℃以下の成長温度で形成できる有機シラン・ガスソース MBE 法に関する成果をまとめたもので、半導体電子工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。